

Characterization and Modification of the Surface and Interface of SrTiO₃ based Conductive Materials(SrTiO₃系導電性材料の界面物性と界面機能設計)

著者	韓 力群
号	3059
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8331

	カン リクン
氏 名	韓 力群
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械知能工学専攻
学 位 論 文 題 目	Characterization and Modification of the Surface and Interface of SrTiO ₃ Based Conductive Materials (SrTiO ₃ 系導電性材料の界面物性と界面機能設計)
指 導 教 官	東北大学教授 水崎純一郎
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 水崎純一郎 東北大学教授 渡辺忠雄 東北大学教授 湯上浩雄 東北大学助教授 川田達也

論 文 内 容 要 旨

SrTiO₃ is one of the most important electro-ceramics materials and is widely used as a basic material in broad range of electronic applications. This material shows high chemical stability, high catalytic activity and mixed conductance. These properties make it a good candidate for electrodes such as the anode in solid oxide fuel cells. Unfortunately, the grain boundaries, which are electrically activated, usually have a potential barrier and make the conductivity of this material decreased greatly.

The purpose of this thesis is to elucidate relationship between the atomic structure, chemical composition, misorientation and the electronic properties of grain boundaries and search a way to modify or design the electronic properties of this boundary in niobium doped strontium titanate. The typical composition of the material used is SrTi_{1-x}Nb_xO₃. As the interfaces between solids or solid / gases have the same characteristics of boundary energy and a large variety of techniques are adapted to the free surface, at first, the surface region on the single crystalline SrTi_{1-x}Nb_xO₃ were investigated in the view point of the atomic structure, electrical properties and the electronic states. Then, the discussion will be extended to the single-boundary in a bicrystal and to the grain boundaries in a polycrystal. Finally, it will lead to a proposal of a method to modify the electronic properties of the grain boundary or interface.

In chapter two, the surface layer formed on the Nb-doped SrTiO₃ single crystals after annealing in air at 1000°C for 3 days was characterized with XRD, HRTEM, GIDX, AFM, SIMS, XPS, PES and SXES. It was found that the lattice structure of the surface region belongs to the cubic perovskite type structure with the lattice parameter $a = 3.9 \text{ \AA}$, the same as that of the bulk. There is no second phase, such as SrO or Ruddlesden-Poppler phase, with a structure different from the

perovskite-type. In the surface region from top surface to the depth of about 3.3 nm, the density decreased. Regular platforms appeared on the surface of the annealed sample, which might be originated from the dislocations caused by mechanical treatment during the sample preparation. There was no Nb segregation on the surface region after annealing. The surface layer was rich in Sr. After annealing, the oxygen adsorption on the surface decreased. The band gap width of the surface layer was the same as that of the bulk. In the band gap of the surface layer, deep levels at about 0.7 and 2.8 eV under the conduction band appeared (See Fig. 1). The deep levels were considered to come from V_{Sr}^{\bullet} and Sr_{Ti}^{\bullet} in the surface layer.

In Chapter three and four, the electrical properties at the interface of metal / surface layer / bulk is studied at high and low temperatures with ac impedance spectroscopy and I-V measurements. For comparison, the bulk of Nb-doped $SrTiO_3$ single crystal have been investigated with four terminal DC method at high temperatures in a wide range of oxygen partial pressure. It was found that, at temperatures between 1073 and 1273K, the electrical conductivity of the bulk of the Nb-doped $SrTiO_3$ was not sensitive to the oxygen partial pressure, whereas, at higher temperatures, the conductivity increased with decreasing oxygen partial pressure due to the formation of electrons associated with the reduction of titanium ions. A surface layer with high resistivity was formed on the surface of the Nb-doped $SrTiO_3$ single crystal after annealing

in air at elevated temperatures. The predominant carrier in the surface layer was hole (p -type) at low temperatures and high partial pressures of oxygen, which gradually turned to n -type with the increase in temperature or the decrease in the partial pressure of oxygen. The activation energy of

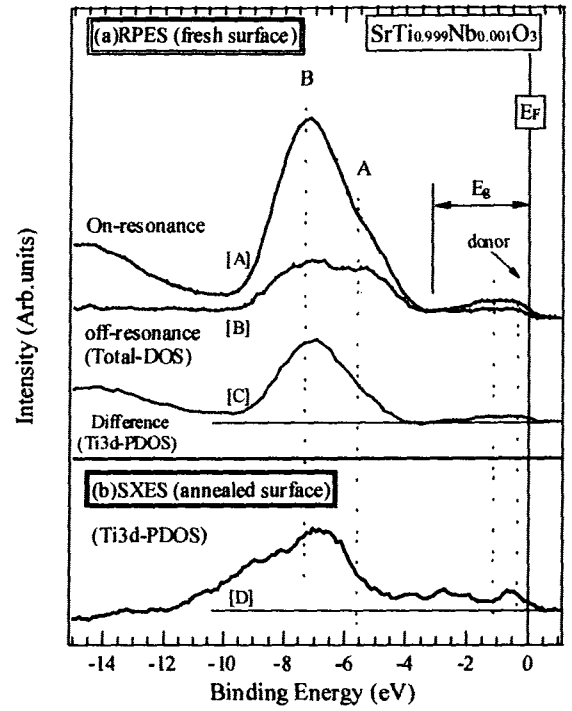


Fig. 1 PES and SXES spectra of the surface of the $Sr(Ti_{0.999}Nb_{0.001})O_3$ before [A~C] and after annealing [D].

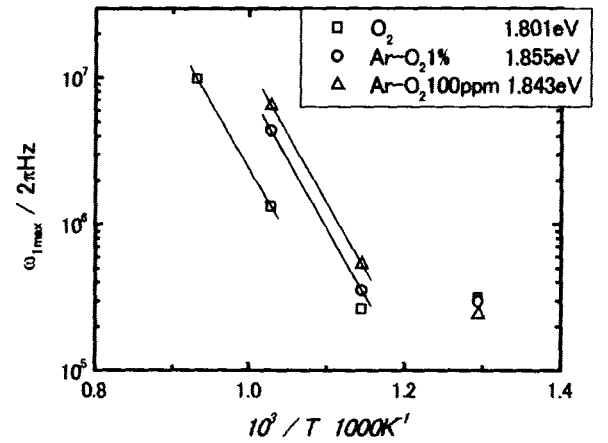


Fig.2 Temperature dependence of relaxation frequency of the surface layer, ω_H , in different oxygen partial pressures

the conductivity of the surface layer was about 1.80 eV above 873K (See Fig. 2). At low temperature, the current was predominantly due to the tunneling process through the surface layer below 160K, while at high temperatures the current was determined by the Poole-Frenkel effect (See Fig. 3).

In chapter five, the electrical properties of the grain boundary were studied using bi- and poly-crystal Sr ($\text{Ti}_{0.999}\text{Nb}_{0.001}$) O_3 with ac impedance and DC conductivity measurements. Three relaxation processes were found in the grain boundary region, the junction or depletion layer, the surface layer of the grains and the contact region in the amorphous state on the viewpoint of the lattice structure. The activation energy for the surface layer of the grains are 1.5 ~ 1.8 eV but for junction layer are 0.6 ~ 1.05 eV (See Fig. 4). The conduction properties of the junction layer determine the macro conduction properties of the bicrystal. The misorientation of the bicrystal has influence on the surface layer of the grains in the viewpoint of activation energy and the transition temperatures of the predominant carrier from p to n type. The conduction behavior of the polycrystalline $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.999}\text{Nb}_{0.001})\text{O}_3$ was consistent with that of the bicrystal and was dominated by the junction layer in the grain boundary region with the activation energy, 0.66 eV below 1273 K.

In Chapter six, in order to explore the way for reducing the electron transport barrier at the grain boundary, the electrical properties and the boundary structure of the polycrystalline Nb-doped SrTiO_3 with and without excess TiO_2 were studied by SEM, EDX, SEM-EBSP-OIM, XRD, HRTEM, XPS and DC four-probe conductivity measurements. It was found that addition of excess TiO_2 reduces the

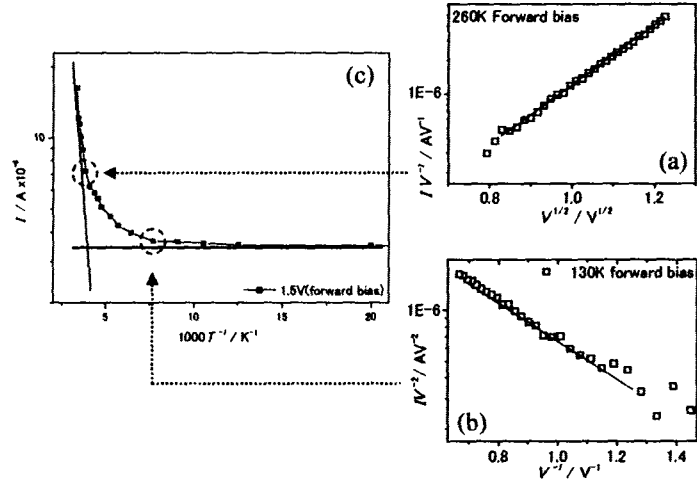


Fig. 3 I - V characterizations at 260K (a) and 130K(b) and current vs. $1000/T$ at forward bias 1.5V.

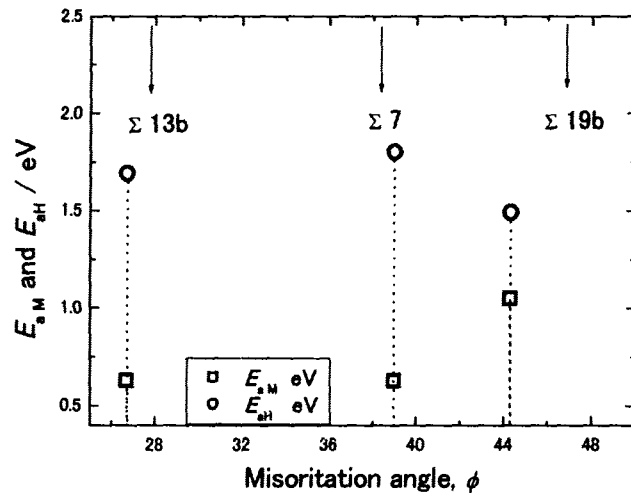


Fig. 4 Conduction activation energies for the insulator (E_{aH}) and depletion layer (E_{aM}) at the grain boundary versus the misorientation

influence of the grain boundary on the conductivity of polycrystalline Nb-doped SrTiO_3 (See Fig. 6). However, the conductivity of the TiO_2 excess sample was lower than that of the sample without excess TiO_2 under the conditions where extrinsic donor dominates the electrical properties. The second phases such as TiO_2 and Nb_2O_5 existed in the TiO_2 excess material. The GBCD were almost the same between the the polycrystalline Nb-doped SrTiO_3 with and without excess TiO_2 . The results revealed that the excess TiO_2 reduces the concentration of $\text{Sr}^{\bullet\bullet}_{\text{Ti}}$ at the grain boundary and $\text{Nb}^{\bullet}_{\text{Ti}}$ in the bulk.

With the work on the nature and the electrical properties of the surface layer and the grain boundary, the acceptor states were attributed to existence of the cation defect, $\text{Sr}^{\bullet\bullet}_{\text{Ti}}$ and $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Sr}}$, in the surface layer after heat treatment. The understanding on this point put forward a new viewpoint to solve the problem existing in the technique processes in fabricating the oxide semiconductors such as the PTC and GBLC or the dielectrics,.

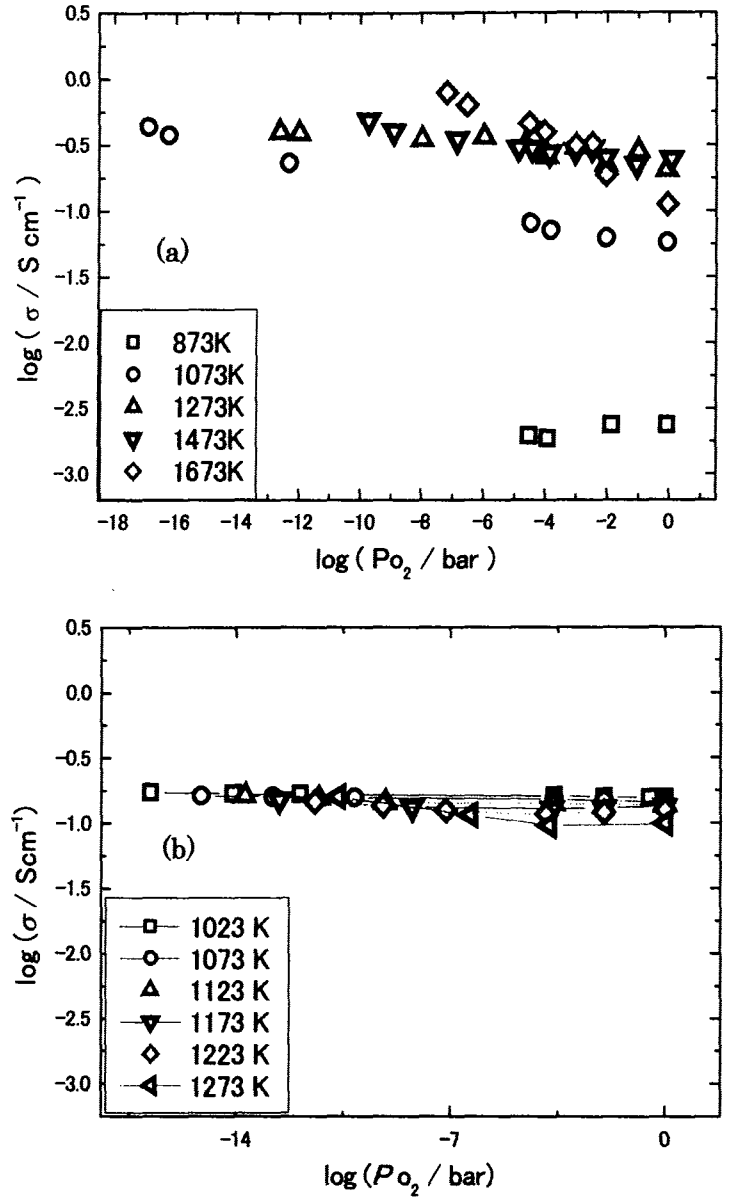


Fig. 5 Oxygen partial pressure dependence of the conductivity for the polycrystalline $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ (a) and $\text{Sr}(\text{Ti}_{1.09}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ (b)

論文審査結果の要旨

ペロブスカイト構造のチタン酸塩は、高温で様々な雰囲気に対して安定な半導体である。この酸化物に微量の高原子価金属イオンを置換固溶すると、伝導バンド内にフェルミ準位が入り、単結晶の場合は金属的な電子伝導を示す。高温型燃料電池などの各種高温エネルギー変換システムの開発において、貴金属を代替する高温で安定な導電材料が期待されており、このペロブスカイト型チタン酸塩の金属導電性は注目されている。しかし、大きな問題は、この材料を多結晶(焼結体、セラミックス)にすると、金属的導電性が失われて抵抗の高い半導体になってしまうことである。本論文は、酸化ニオブを固溶させたチタン酸ストロンチウム(組成 $\text{SrTi}_{0.998}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_3$)を例として取り上げ、この問題が結晶粒界や高温での試料作製条件下の気固相界面で起こる現象から生じるという認識の基に、現象の解明と金属導電性の多結晶を得るための界面制御法の導出を目的としている。全編7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、および単結晶や双晶を用いた基礎研究から多結晶体の特性を解明するという本論文で採られている研究手法の特徴が述べられている。

第2章では、帯溶融法による単結晶製造とその評価、および空气中 1273K で焼鈍した表面を粉末X線回折、高分解能電子顕微鏡、AFM、視斜角入射X線回折、二次イオン質量分析、光電子分光、軟X線発光分光によって分析した結果が述べられている。表面に高さ数ナノ程度の縞状の新しい SrTiO_3 層が生成すること、結晶構造や組成に著しい変化はないこと、表面近傍ではバンドギャップ内に深い電子補足レベルが形成されること等が示されている。また、表面から数ナノメートルの範囲でSr副格子の0.1%程度に空孔が発生し、そのSrがTi副格子の一部を置換することで、この電子補足レベルができ、表面層がp型またはi型半導体になる可能性があることなどが考察されている。

第3章は単結晶バルクおよび高温で焼鈍した試料表面層の導電特性に関する研究成果である。表面層の導電特性は、3端子法による複素インピーダンス法で測定している。この手法は電気化学反応測定では広く用いられているが、電子物性測定としては斬新である。バルクが金属伝導を示す一方、表面層は773Kまではn型、より高温ではi型からp型の半導体特性を示すこと、表面層とバルクとの間に大きな空乏層があること等を明らかにしている。

第4章は低温測定による表面層とバルクとの界面の電気特性の研究結果である。Ga-In/バルク/表面層/Ga-Inのセルの非線形特性を解析し、165K以下ではトンネル効果により、またより高温では熱電子放射機構により、バルク/表面層界面のショットキーバリアを電流が通過することが示されている。

第5章は双晶界面の電気特性についての研究成果を述べたものである。2枚の単結晶111面を焼成接合することで、対応粒界とランダム粒界を作り、高温での非線形特性を計測し、界面の両側に表面層と同じ性質の半導体層が生成していること、この層を挟んで2重ショットキー障壁が形成されていることを明らかにしている。また、多結晶体の導電特性との比較により、多結晶体内では対応粒界を介して電流が通ること、その抵抗は対応粒界の非線形特性により決まることが明らかされている。

第6章は、粒界制御により多結晶の金属導電体を作製する研究の成果である。Ti副格子にSrイオンが入ることが表面半導体層の形成の原因になることから、SrのTi格子への侵入を防ぐために予めTiを10%程度過剰に入れた試料を作製し、それにより金属的な導電特性を示す多結晶体を得ることに成功している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、ペロブスカイト型チタン酸塩の表面・界面現象を解明し、金属導電性の多結晶体を得る方法を明らかにすることで、高温エネルギー変換システム開発に向けた新しい導電材料の可能性を開いたもので、機械知能工学とセラミックス材料科学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。